

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP405121275A

PAT-NO: JP405121275A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05121275 A

TITLE: MANUFACTURE OF TITANIUM ELECTROLYTIC CAPACITOR

PUBN-DATE: May 18, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SATO, TOMOARI

TATENO, TATSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO CHEM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP03281303

APPL-DATE: October 28, 1991

INT-CL (IPC): H01G009/04;H01G009/04

US-CL-CURRENT: 361/508

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a title capacitor of low cost, high electrostatic capacitance, and favorable $\tan\delta$ characteristics.

CONSTITUTION: Anodic oxidation of titanium is finished before a point of time when current begins to rise during anodic oxidation at a constant voltage in an electrolyte-containing solution, and next an electrolyte made of an organic solvent at 60wt. % or less of moisture content is used for anodic oxidation at 60 $^{\circ}$ C or less to overlay the titanium with an oxide film, which is heat-treated at a temperature of 160-350 $^{\circ}$ C: an obtained titanium is used as the anode, and an electrode is formed via an electrolytic solution as the cathode over the oxide film, resulting in a titanium electrolytic capacitor.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-121275

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51)IntCl ³	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 G 9/04	3 0 1	7924-5E		
	3 0 7	7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-281303	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成3年(1991)10月28日	(72)発明者	佐藤 朋有 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72)発明者	館野 辰男 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(74)代理人	弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 チタン電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【目的】安価で静電容量が大きく、且つtanδ特性の良好なチタン電解コンデンサを提供する。

【構成】チタンの陽極酸化を電解質含有水溶液中で定電圧での陽極酸化中に電流が上昇を始める時点より前に陽極酸化を終了し、次いで水分含量60重量%以下の有機溶媒よりなる電解液を用いて温度60℃以下で陽極酸化を行い、チタン上に酸化皮膜を形成し、これを160～350℃の温度で熱処理を行い、得られたチタンを陽極とし、酸化皮膜上に陰極として電解質溶液を介して電極を形成してチタン電解コンデンサを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】チタンを陽極とし、これを電解質含有溶液中で陽極酸化することによりチタン上に酸化チタン皮膜を形成した後、陰極として該皮膜上に固体電極または電解質溶液を介して電極を形成して電解コンデンサを製造する方法において、チタンの陽極酸化を電解質含有水溶液中で定電圧での陽極酸化中に電流が上昇を始める時点より前に陽極酸化を終了し、次いで水分含量60重量%以下の極性有機溶媒の電解質含有液を用いて温度60℃以下で陽極酸化を行い、さらに酸化チタン皮膜が形成されたチタンを160～350℃の温度で熱処理を行うことを特徴とするチタン電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】チタンの電解質含有水溶液中での陽極酸化を定電圧法により行い、その陽極酸化時間が陽極酸化開始から電流上昇開始時までの時間の1/20～1/2であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】チタンの電解質含有水溶液中での陽極酸化を定電流・定電圧法により行い、その陽極酸化時間が定電圧電解開始から電流上昇時までの時間の1/2以下であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はチタン電解コンデンサの製造方法に関する。詳しくは静電容量およびtanδ特性等の誘電特性が良好なチタン電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電解コンデンサの陽極材料としてはタンタルおよびアルミニウムが実用化されている。タンタルは陽極酸化により生成する誘電体皮膜の電気的特性が極めて優れ、また誘電率もアルミニウムの約3倍と大きく小型大容量品として広く使用されているが、タンタルは高価な金属であると共に融点が約3000℃と非常に高く多孔質焼結体電極を製造する費用も多大である欠点がある。一方、アルミニウムはタンタルに比較して非常に安価な金属であり広く使用されているが、陽極酸化により生成する誘電体皮膜の誘電率がタンタルの約3分の1で単位面積当たりの静電容量が小さい欠点を有している。このような実情から陽極酸化誘電体皮膜の誘電率が大きく、しかもタンタルより安価な電解コンデンサ用電極の材料としてチタン金属の利用が従来より種々検討されてきた。

【0003】通常、陽極酸化は電解質水溶液中で酸化する金属を陽極とし、白金や銀、黒鉛などを陰極として電流を通じ陽極金属表面に酸化皮膜を形成することである。タンタルやアルミニウムは水溶液陽極酸化で容易に絶縁性皮膜が形成されるが、チタンの場合は水溶液陽極酸化では一度形成された絶縁性皮膜が陽極酸化時間の経過により劣化する現象が発生し、充分な絶縁性皮膜は得られないため、有機薬品を溶媒とした非水電解液を使用

したり（特公昭33-5816号公報）、あるいはチタンを他金属で合金化する方法（特公昭42-24103号、同47-16694号、同51-32302号、同54-1020号公報）が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、チタンの電解コンデンサとしての誘電特性は不十分であり、未だに実用化には至っていない。上記特公昭33-5816号公報の方法によれば陽極酸化時の漏洩電流は時間と共に減少し良好な皮膜が形成できると示されているが、該公報第3図中の記載ではtanδ特性は約6%以上であり電解コンデンサとして必ずしも十分な特性とは言いがたい。また、特公昭42-13364公報においては電解質水溶液にデキストリンなどの糖類を加えて耐圧の高い酸化皮膜を形成する方法が提案されているが、皮膜の誘電体特性（tanδ特性など）については何ら記述されていない。さらに、特公昭54-1020号公報では皮膜の誘電特性を向上させるためにチタンをアルミニウムで合金化することを提案しているが、酸化物の誘電率の小さいアルミニウムを20～30原子%も含有して誘電率の高いチタン酸化物の特性を犠牲にしているため静電容量の点で必ずしも十分ではない。

【0005】本発明の目的は、チタンを用いてその酸化物皮膜の高い誘電率を損なうことなく静電容量およびtanδ特性等の誘電特性が良好な皮膜を有する電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、チタンへの誘電体皮膜形成において、チタンの水溶液陽極酸化工程での皮膜劣化の原因及び非水系陽極酸化工程での皮膜成長状態、さらに陽極酸化皮膜の熱処理による効果などについて詳細に検討の結果、誘電特性に優れた電解コンデンサが得られることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、本発明は、チタンを陽極とし、これを電解質含有溶液中で陽極酸化することによりチタン上に酸化チタン皮膜を形成した後、陰極として固体電極または電解質溶液を介して電極を形成して電解コンデンサを製造する方法において、チタンの陽極酸化を電解質含有水溶液中で定電圧での陽極酸化中に電流が上昇を始める時点より前に陽極酸化を終了し、次いで水分含量60重量%以下の極性有機溶媒の電解質含有液を用いて温度60℃以下で陽極酸化を行い、さらにチタン酸化皮膜が形成されたチタンを160～350℃の温度で熱処理を行うことを特徴とするチタン電解コンデンサの製造方法を提供する。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。本発明においては、陽極金属として使用のチタンは必要に応じて、陽極酸化前に予め公知方法により、表面に付着している油脂や不純物を除去して表面を清浄化しておくこ

とが好ましい。一般的な浄化方法としては機械的方法、物理的方法、化学的方法、電気化学的方法などがあるが、フッ酸と重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウムまたはクロム酸等の酸化剤を含む水溶液による化学的処理（化学研磨）や電気化学的処理（電解研磨）などが例示されるが必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0009】次いで、チタンを陽極として、これを電解質含有水溶液中で陽極酸化（電解酸化）してチタンの酸化皮膜を形成する。チタンの陽極酸化に使用する電解質含有水溶液については公知の方法で調製することができる。例えば電解質としてはリン酸やホウ酸などの鉱酸、そのアンモニウム塩やナトリウム塩等のアルカリ金属塩、さらに蔞酸、酢酸、酒石酸、コハク酸、クエン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、乳酸などのカルボン酸類、これらのアンモニウム塩などが使用できる。電解質の量は通常0.1～10重量%程度である。また、必要に応じて公知の粘度調整剤、たとえばデキストリン等の糖類、水溶性蛋白質等を適宜添加してもよい。

【0010】陽極酸化における印加電圧は約10～約300Vの範囲で通常固体電解コンデンサの場合は目的とする電解コンデンサの耐電圧の3～5倍程度の電圧で行われ、また乾式電解コンデンサの場合は目的とする電解コンデンサの耐電圧の110～150%程度の電圧で行われる。また、温度は特に限定されないが、通常好ましくは60℃以下、より好ましくは50℃以下、さらに好ましくは30℃以下である。

【0011】陽極酸化方法としては、通常定電流・定電圧法や定電圧法が採用される。定電流・定電圧法は先ず定電流で陽極酸化を行う。酸化皮膜の生成と共に電圧が上昇し、目的電圧に到達した後にその電圧（すなわち定電圧）で陽極酸化を行う。この場合、電流は時間と共に減少を続けるが一定時間経ると逆に電流が上昇するようになる。本発明においては定電圧での陽極酸化開始から電流が上昇に転ずる時点の間に、好ましくは定電圧の陽極酸化開始から電流が上昇に転ずるまでの時間の1/2以内に陽極酸化を終了させる。電流が上昇に転ずる時点を超えて陽極酸化を続行すると得られる酸化皮膜の誘電特性が低下するので好ましくない。陽極酸化開始から電流が上昇に転ずるまでの時間は陽極酸化電圧、電流、電解質の種類等の条件によって異なるので予め条件を決めて陽極酸化を行うことにより電流が上昇に転ずるまでの時間を求めておき、これをもとに陽極酸化終了時間を決めることができる。

【0012】また、定電圧法においても同様に陽極酸化開始から電流が上昇に転ずるまでの時間は容易に求めることができるが、開始直後は電解液の抵抗による電圧であり皮膜の形成は充分でなく、少なくとも陽極酸化電流値が初期値のほぼ20%以下となるまでの皮膜を形成させることが好ましい。より好ましくは陽極酸化時間は定

電圧電解開始から電流上昇時までの時間の1/20～1/2の範囲である。

【0013】本発明においては、上記のように水溶液中で陽極酸化により得られた酸化皮膜を有するチタンを60重量%以下の水分を含む有機溶媒を用いた電解質溶液中、60℃以下の温度で再度陽極酸化することである。最初の陽極酸化工程において有機溶媒を用いた電解質溶液中で陽極酸化する方法では皮膜の誘電特性、特にtanδが劣るので好ましくない。また、有機溶媒を用いた電解質溶液中の水分量が60重量%を超えたり、陽極酸化温度が60℃を超えたりすると、陽極酸化時間の経過により陽極酸化電流が再上昇する現象が発生し、優れた誘電特性の皮膜が得られ難くなるので好ましくない。より好ましくは水分は50重量%以下で温度は50℃以下、さらに好ましくは水分量は40重量%以下、温度は30℃以下である。また、水分量の下限値は特に限定されず、少なくとも陽極酸化のため電流が流れる量であればよく、好ましくは0.2重量%程度である。陽極酸化浴中の水分量はその電解質溶液の電気電導度をほとんど決定し、初期陽極酸化に使用する場合は電流を通じるためにある程度電導度の高いことが必要であるが、この陽極酸化においては電導度がかなり低くてもほとんどの皮膜形成は前記水溶液による陽極酸化の段階で終了しているため問題はない。また、陽極酸化温度については上記のとおりであるが、より低温の方が誘電特性の良好な陽極酸化皮膜を得ることができる。ここで有機溶媒としてはメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、ジエタノールアミン、ピリジン等のアミン類、無水酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類など水と均一に混合するものが例示される。また、電解質としては前記電解質含有水溶液を調製する際に使用される電解質を用いることができるが、有機溶媒としてカルボン酸類を使用する場合はカルボン酸類が電解質を兼ねるので必ずしも加える必要はない。その量は60重量%以下の水分を含む有機溶媒に対する溶解度以下の量で、且つ0.001重量%以上が好ましい。

【0014】次いで、前記で得られた陽極酸化皮膜を160～350℃の温度で熱処理を行う。熱処理により皮膜の誘電特性が向上する。処理温度が160℃よりも低温度では誘電特性向上の効果が少なく、また350℃よりも高温では静電容量は向上するもののtanδ特性が逆に劣化してしまうため好ましくない。したがって処理温度は160～350℃が好ましいが、より好ましくは180℃～250℃の範囲である。また熱処理時間については限定されるものではないが、温度が高い程短時間で済む傾向にあるので熱処理温度を考慮して適切な時間を適宜決めることができる。熱処理雰囲気は酸素中、空气中、窒素等の不活性ガス中、真空中等、特に限定されないが、通常空气中が一般的である。

【0015】このようにして得られた誘電体皮膜を有するチタンは、チタンを陽極とし、タンタル電解コンデンサなどで行われているように該誘電体皮膜上に二酸化マンガ固体電極などを陰極として設けたり、導電性高分子材料の固体電極を陰極として設けたり、またアルミニウム電解コンデンサのようにのり状の駆動用電解液を介してチタン箔やアルミニウム箔を陰極として設けること等により電解コンデンサとすることができる。また、使用に際しては電解コンデンサを作成後、定格電圧でエージング処理を行うなど一般的な方法が適用できる。ただし、二酸化マンガ固体電極形成のための硝酸マンガンの熱分解工程のように誘電体皮膜に熱処理を加える場合の熱処理条件は本発明における皮膜の熱処理温度の範囲内にすることが好ましい。

【0016】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、電解コンデンサの静電容量は、陽極酸化皮膜（誘電体皮膜）の厚さ、すなわち陽極酸化時の電圧に反比例し、誘電体皮膜の誘電率と面積に比例するため、静電容量の比較においては陽極酸化電圧を一定にして実験を行った。陽極酸化時の漏洩電流は皮膜形成最終段階での値である。また静電容量と $\tan \delta$ 特性は、チタンを陽極とし、チタン上の皮膜の部分に25℃のリン酸アンモニウム4重量%、水36重量%、エチレングリコール60重量%（pH=7.0、電導度=6.7mS/cm、25℃）溶液（電解液）を介して白金箔を陰極として用いて電解コンデンサを作製し、YHP-LF4192インピーダンスアナライザー（横河ヒューレットパッカード社製）を使用して、直流電圧1Vの印加状態で等価直列回路で周波数（f）120Hzおよび1200Hzにて静電容量（C）および $\tan \delta$ 値を測定した。そして皮膜本来の $\tan \delta$ 値（120Hz）は、 $X=1/2\pi \times f \times C$ より算出したリアクタンス（X）と $R=\tan \delta/2\pi \times f \times C$ より算出した等価直列抵抗（R）との間の直線的な関係より、周波数に依存しない等価直列抵抗分（電解液・電極の抵抗分など）を以下の式により補正して算出した。

$$\begin{aligned} \tan \delta &= (R_{120} - R_{1200}) / (X_{C120} - X_{C1200}) \\ \cdot R_{120} &: 120\text{Hzでの等価直列抵抗値} (R_{120} = \tan \delta / 2\pi \times 120 \times C) \\ \cdot R_{1200} &: 1200\text{Hzでの等価直列抵抗値} (R_{1200} = \tan \delta / 2\pi \times 1200 \times C) \\ \cdot X_{C120} &: 120\text{Hzでのリアクタンス} (X_{C120} = 1 / 2\pi \times 120 \times C) \\ \cdot X_{C1200} &: 1200\text{Hzでのリアクタンス} (X_{C1200} = 1 / 2\pi \times 1200 \times C) \end{aligned}$$

また、実施例、比較例中の「%」は「重量%」を示す。

【0017】実施例1

試料としてチタン金属板（日本鉱業株式会社製、品種TIALF、厚さ0.2mm、純度99.8%）の2c

m×5cm切片を用いた。まず表面に付着している油脂や不純物を除去するため洗浄剤（商品名 T589、ヘンケル白水（株）製）水溶液でアルカリ脱脂処理した後、クロム酸（30%）とフッ酸（10%）との混酸水溶液で洗浄した。第1工程における電解液は1%リン酸2水素アンモニウム水溶液（pH=4.5、電導度=7.7mS/cm 25℃）を使用し、第2工程の陽極酸化における電解液としては前記水溶液20重量部に対して有機溶媒としてエチレングリコール80重量部を混合した液（pH=5.2、電導度=0.25mS/cm 25℃）を陽極酸化浴に使用した。第1工程の陽極酸化は室温で行い、チタン金属を陽極、白金箔を陰極とし、電流密度3mA/cm²の定電流で陽極酸化を行い、電圧が目的とする75Vに達した後、75Vの定電圧で陽極酸化を4分間行った。なお、前以ての実験で、第1工程の陽極酸化で定電圧陽極酸化後陽極酸化電流が再上昇に転じる時間は約14分であった。その後、第2工程の陽極酸化を75Vの定電圧条件で60分室温で実施した。さらに陽極酸化皮膜を温度200℃で1時間熱処理してチタンの誘電体皮膜を得た。上記の方法で電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0018】実施例2および3

第1工程の陽極酸化における時間を、電圧が75Vに到達した直後および10分に変更した以外は実施例1と全く同様に行い、チタンの誘電体皮膜を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0019】比較例1

第1工程の陽極酸化における時間を、電圧が75Vに到達した後60分に変更した以外は実施例1と全く同様に行い、チタンの誘電体皮膜を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0020】実施例4および5

第1工程の陽極酸化温度をそれぞれ5℃、50℃とした以外は実施例1と全く同様に行い、チタンの誘電体皮膜を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0021】実施例6～8

第2工程における陽極酸化に用いた電解溶液浴の水分量をそれぞれ4%、40%、60%に変更して陽極酸化した以外は実施例1と全く同様に行い、チタンの誘電体皮膜を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0022】比較例2

第2の陽極酸化浴の水分量を80%にして陽極酸化した以外は実施例1と全く同様に行い、チタンの誘電体皮膜

を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0023】実施例9および10

第2の陽極酸化温度をそれぞれ5℃、50℃に変更した以外は実施例1と全く同様に行い、チタンの誘電体皮膜を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0024】比較例3

第2の陽極酸化温度を70℃とした以外は実施例1と全く同様に行い、チタンの誘電体皮膜を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0025】比較例4

陽極酸化皮膜の熱処理温度を、80℃で1時間に変更した以外は実施例1と全く同様に行い、チタンの誘電体皮膜を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0026】実施例11～13

陽極酸化皮膜の熱処理温度をそれぞれ、160℃で1時間、250℃で15分間、300℃で7分間に変更した以外は実施例1と全く同様に行い、チタンの誘電体皮膜を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0027】比較例5

陽極酸化皮膜の熱処理温度を、500℃で7分間に変更した以外は実施例1と全く同様に行い、チタンの誘電体皮膜を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0028】比較例6

チタン金属の陽極酸化をリン酸水素アンモニウム1%水溶液の陽極酸化浴を使用して室温、3mA/cm²、75Vの陽極酸化条件で陽極酸化を60分行い、チタンの誘電体皮膜を得た。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0029】比較例7および8

チタン金属の陽極酸化をリン酸水素アンモニウム1重量%、水20重量%、エチレングリコール79重量%の陽極酸化浴を使用して、室温、3mA/cm²、75Vの陽極酸化条件で60分行い、その後200℃で1時間熱処理してチタンの誘電体皮膜を得た(比較例7)。さらに上記皮膜を同一陽極酸化浴を使用して同一条件で再度陽極酸化を行った後、80℃1時間処理して誘電体皮膜を得た(比較例8)。実施例1と同様に電解コンデンサを作製し、その静電容量および $\tan \delta$ 値を測定した。結果を表1に示す。

【0030】

【表1】